

WU 2002/064363号(2002.08.22) 1号.

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 8 月 22 日 (22.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/064363 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 15/08, H05K 1/03
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/01317
- (22) 国際出願日: 2002 年 2 月 15 日 (15.02.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-040828 2001 年 2 月 16 日 (16.02.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡村 一人 (OKA-MURA, Kazuto) [JP/JP]; 〒292-0835 千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社 電子材料開発セ
- ンター内 Chiba (JP). 田口 和寿 (TAGUCHI, Kazutoshi) [JP/JP]; 〒292-0835 千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社 電子材料開発センター内 Chiba (JP). 大溝 和則 (OHMIZO, Kazunori) [JP/JP]; 〒292-0835 千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社 電子材料開発センター内 Chiba (JP). 下瀬 真 (SHI-MOSE, Makoto) [JP/JP]; 〒292-0835 千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社 電子材料開発センター内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外 (NAKUSE, Katsuo et al.); 〒105-0003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 番 5 号 センtral新橋ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, ID, KR, US.
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LAMINATE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 積層体及びその製造方法

(57) Abstract: A laminate which comprises insulating polyimide resin layers and a metal foil and can be etched with an aqueous alkali solution. The laminate comprises a metal foil and formed thereon insulating polyimide resin layers. The insulating resin layers comprise at least one polyimide resin layer (A) having a coefficient of linear thermal expansion (CTE) of $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ or lower and at least one polyimide resin layer (B) having a glass transition temperature (T_g) of 300°C or lower. The layer in contact with the metal foil is the polyimide resin layer (B). The bonding strength between the metal foil and the layer (B) in contact therewith is 0.5 kN/m or higher. The insulating resin layers have an average rate of etching of 0.5 /m/min or higher when etched with 50 wt.% aqueous potassium hydroxide solution at 80°C . This laminate is useful for producing a flexible printed board, etc.

(続葉有)

WO 02/064363 A1



(57) 要約:

本発明は、アルカリ水溶液によるエッチング加工が可能なポリイミド絶縁樹脂層と金属箔を有する積層体に関する。この積層体は、金属箔上に複数層のポリイミド系樹脂層からなる絶縁樹脂層を有し、絶縁樹脂層は少なくとも1層の線熱膨張係数(CTE)が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下のポリイミド系樹脂層(A)と、少なくとも1層のガラス転移温度(T_g)が 300°C 以下のポリイミド系樹脂層(B)を有し、金属箔と接する層がポリイミド系樹脂層(B)であり、金属箔と接するポリイミド系樹脂層(B)と金属箔との接着力が 0.5 kN/m 以上であり、且つ絶縁樹脂層の 80°C 、50 wt%水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度の平均値が $0.5 \mu\text{ m/min}$ 以上であるものである。この積層体は、フレキシブルプリント基板等に有用である。

明細書

積層体及びその製造方法

技術分野

本発明は、フレキシブルプリント基板やHDDサスペンション等に用いられる積層体及びその製造方法に関するものである。

背景技術

フレキシブルプリント基板やHDDサスペンション等に用いられる積層体はポリイミドやポリエステルフィルムと金属箔をエポキシ樹脂やアクリル樹脂などの接着剤を介して貼り合わせて製造されていた。しかしながら、このような方法で製造された積層体は接着剤層のために耐熱性が劣り、且つ熱処理を施した際の寸法変化が大きく、その後の工程で支障をきたすという問題があった。かかる問題を解決するために、特公平5-22399号公報に開示されているように、金属箔との接着性が良好で、且つ耐熱性が高いポリイミド系樹脂からなる積層体が考案されてきた。しかしながら、このようなポリイミド系樹脂からなる積層体の加工では、紫外線レーザ加工法やプラズマ加工法によるドライエッチング法が一般的に用いられており、これら加工装置は高価な上、使用するガス代などランニングコストが高く、且つ量産性が悪いなどの問題があった。

このドライエッチング法を代替する方法として、有機アルカリやアル

カリ水溶液によるウェットエッチングが可能な材料が要望されてきたが、ヒドラジンなどの有機系アルカリ溶剤は毒性が高いなどの問題がある。また、アルカリ水溶液によるウェットエッチング加工が可能な材料として、デュポン社製のカプトン、鐘淵化学社製のアピカルなどが代表され、これらポリイミド系樹脂に直接金属メッキを施し、任意の形状にエッチング加工する方法が提案されているが、この方法では工程数の増加や、寸法精度が悪いといった問題があり、更に使用される金属の特性に制限を受けるなどの課題がある。また、特開平6-322126号公報に開示されているように、低熱膨張性のポリイミド系樹脂を直接金属箔に積層することによって、アルカリ水溶液によるウェットエッチングが可能な材料が提案されているが、接着性についてはなんら関心が払われておらず、更にガラス転移温度（ T_g という）が高いことを特徴とするため、両面に金属箔を設けた積層体ができないなど使用に制限を受ける。更にこの方法では金属箔に直接塗布・乾燥して積層するため、ポリイミド系樹脂と金属箔の積層体の平坦性は良好であってもポリイミド層単独では反りが発生することから、金属箔をエッチング加工した際、反りやうねりが発生し易いなどの問題がある。従って、アルカリ水溶液によるウェットエッチング可能なポリイミド系樹脂で、金属箔との接着性に優れた耐熱性のポリイミド系樹脂からなる積層体が切望されていた。

発明の開示

従って、本発明の目的は、ポリイミド系樹脂積層体に要求されてきた耐熱性及び熱処理による寸法安定性などの特性を保持し、更に金属箔と

の接着性が良好なポリイミド系樹脂の積層体を提供することにある。また、本発明は、アルカリ水溶液によるウエットエッチング加工が可能なポリイミド系樹脂の積層体及びその製造方法を提供することにある。

本発明の金属箔上に複数層のポリイミド系樹脂層からなる絶縁樹脂層を有する積層体は、絶縁樹脂層は少なくとも1層の線熱膨張係数（CTEという）が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層（A）、少なくとも1層の T_g が 300°C 以下のポリイミド系樹脂層（B）を有し、金属箔と接する層が前記ポリイミド系樹脂層（B）であり、このポリイミド系樹脂層（B）と金属箔との接着力が 0.5 kN/m 以上であり、且つ絶縁樹脂層の 80°C 、50 wt%水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度の平均値が $0.5 \mu\text{m/min}$ 以上であることを特徴とする。

また、本発明は、金属箔上に、ポリイミド又は前駆体樹脂溶液を塗布・乾燥してポリイミド系樹脂層（B）を形成し、その上にポリイミド又は前駆体樹脂溶液を塗布・乾燥して前記ポリイミド系樹脂層（A）を形成し、更に必要によりその上にポリイミド又は前駆体樹脂溶液を塗布・乾燥して前記ポリイミド系樹脂層（B）を形成し、その後 200°C 以上の高温で熱処理を行う積層体の製造方法に関する。

また、本発明は、CTEが $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下のポリイミド系樹脂フィルムの両面に、 T_g が 300°C 以下のポリイミド系樹脂層を形成するための前駆体樹脂溶液又は樹脂溶液を塗布・乾燥し、複数層形成後、 200°C 以上の高温で熱処理を行い、得られたポリイミド系樹脂積層フィルムの1又は2枚以上を金属箔間に挟んで加熱圧着して積層体を形成させる方法に関する。

更に、本発明は、前記の積層体を用いて所定のパターンに金属箔をエッチング加工した後、所定のパターンのレジスト層を絶縁層表面に形成

し、その後絶縁層を50℃以上の5～80wt%のアルカリ金属水溶液により所定のパターン形状にエッチングすることからなる積層体の加工方法に関する。

また、本発明は、CTEが $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下のポリイミド系樹脂フィルム
の両面に、Tgが300℃以下のポリイミド系樹脂層を形成するための前駆体
樹脂溶液又は樹脂溶液を塗布・乾燥し、複数層形成後、200℃以上の高温
で熱処理を行い、80℃、50 wt%水酸化カリウム水溶液によるエッチング
速度の平均値が $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上のポリイミド系樹脂積層フィルムを形成
する方法に関する。

本発明の積層体は、金属箔と絶縁樹脂層とを有し、絶縁樹脂層がCTEが
 $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層(A)と、Tgが300℃以
下のポリイミド層(B)を有し、金属箔と接する絶縁樹脂層がポリイミド層
(B)である多層構造の積層体である。積層体の層構造の代表例を示せば次
のようなものがあるがこれに限定されない。但し、下記層構造において、
金属箔をM、ポリイミド層(B)を(B)、ポリイミド系樹脂層(A)を(A)、その
他の樹脂層を(C)で示す。

- (1) M/(B)/(A)、(2) M/(B)/(A)/(B)、(3) M/(B)/(A)/(B)/M、
- (4) M/(B)/(A)/(A)/(B)/M、(5) M/(B)/(A)/(B)/(B)/(A)/(B)/M、
- (6) M/(B)/(A)/(C)/(A)/(B)/M

ここで、M、(B)又は(A)が2層以上ある場合は、同一材料であっても、
異なってもよい。また、その他の樹脂層を(C)を使用する場合は、耐熱性
やエッチング性の点からポリイミド系樹脂であることが好ましい。

上記積層体の層構造の内、好ましい層構造は、(1)、(2)、(3)及び(5)

である。

ポリイミド系樹脂層(B)の T_g は、 300°C 以下である必要があるが、好ましくは $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ である。CTEは、 $30\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を超えるものであることが接着性の点で好ましい。

ポリイミド系樹脂層(A)のCTEは、 $30\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である必要があるが、好ましくは $25\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。

なお、CTEが $30\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下で、 T_g が 300°C 以下の両方を満足するポリイミド系樹脂層は、ポリイミド樹脂層(A)として扱う。

本発明の積層体は、絶縁樹脂層が、 80°C 、50 wt%の水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度として評価されるエッチング速度が $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ 以上である必要があるが、好ましくは $2.0\mu\text{m}/\text{min}$ 以上、より好ましくは $4.0\sim 20.0\mu\text{m}/\text{min}$ である。

また、本発明の積層体は、金属箔と接するポリイミド系樹脂層(B)と金属箔との接着力が $0.5\text{kN}/\text{m}$ 以上であり、好ましくは $1.5\text{kN}/\text{m}$ 以上である。

ここで、 T_g 、CTE、エッチング速度及び接着力の評価方法は、実施例に記載した方法によるものとする。

本発明の積層体に用いられる金属箔には、銅、アルミニウム、ステンレス、鉄、銀、パラジウム、ニッケル、クロム、モリブデン、タングステン又はそれらの合金などを挙げることができる。フレキシブルプリント基板に適した材質としては銅が挙げられる。HDDサスペンション用のロードビームやフレクシャー部材に使用される材質として、銅やステンレススチールが挙げられる。本発明の積層体はここに記載した用途に制限されるものでなく、また金属箔の種類も制限されるものではない。金属箔が両面や2層以上にある場合は、各層毎に金属箔の種類や厚みを変化

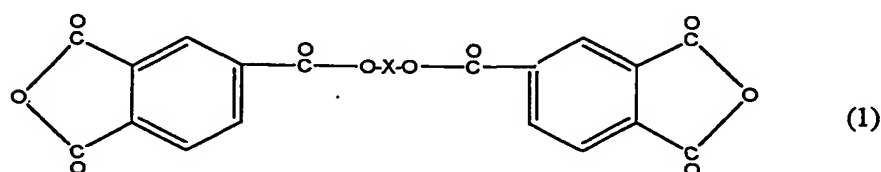
することもできる。

これら金属箔の厚みは特に制限されないが、フレキシブルプリント基板やHDDサスペンション用途では3～300 μm の厚みのもの、特に10～100 μm のものが好ましく用いられる。また、これら導体については更なる接着力の向上を目的として、化学的あるいは機械的な表面処理を施してもよい。

本発明の積層体を構成する絶縁樹脂層は、複数層のポリイミド系樹脂層からなる。金属箔と接するポリイミド系樹脂層は、ポリイミド系樹脂層(B)である必要がある。

本発明に用いられるポリイミド系樹脂層(B)は、 T_g が300℃以下である他、所定の速度でアルカリ性水溶液によるエッチング（ウェットエッチング）可能なポリイミド系樹脂からなることがよい。かかるポリイミド系樹脂は、次のようなテトラカルボン酸類、好ましくは酸二無水物とジアミノ化合物とを反応させて得ることができる。

好ましいテトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物（PMDA）、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）、3,4,3',4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（DSDA）及び下記一般式（1）で示されるビス（無水トリメリテート）系テトラカルボン酸二無水物（TMEDA）から選ばれるいずれか1種類以上が挙げられる。



（式中、Xは置換基を有し得る炭素数2～30の直鎖状又は分岐状の2価の脂

肪族炭化水素基を表す)

これらはテトラカルボン酸二無水物の全体の50モル%以上、好ましくは80モル%以上含むことがよい。

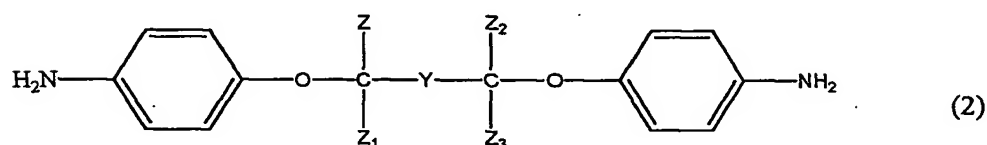
また、PMDAはT_gが高くなることから添加量としては、テトラカルボン酸二無水物の全体の80モル%以下であることが好ましく、更に好ましくは10～60%である。BTDA、DSDA及びTMEDAの使用量はテトラカルボン酸二無水物の全体の20～100%が好ましく、更に好ましくは30～100モル%である。

なお、式(1)で示されるTMEDA中のXは、置換基を有し得る炭素数2～30の直鎖状又は分岐状の2価の脂肪族炭化水素基（アルキリデン基を含む）であり、更に主鎖や側鎖にハロゲン基や芳香環などの官能基が置換していてもよい。また、式(1)中のXの炭素数が多くなるほど、T_gが低くなる傾向にあり、ガラス転移点が高くなるPMDAなどと併用する場合には有効であるが、逆にXの炭素数が多くなり過ぎた場合は耐熱性を落とすことから、好ましくは炭素数が2～25、より好ましくは2～10である。

BTDA、DSDA及びTMEDAは単独で使用してもよいが、PMDAと併用することで良好なエッチング性が得られ、好適にはテトラカルボン酸二無水物の全体に占める割合としては、PMDAが5～80モル%に対しこれらテトラカルボン酸二無水物は20～95モル%であり、更に好ましくはPMDAが30～60モル%に対し40～70モル%である。この他に、テトラカルボン酸二無水物として、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、4,4'-オキシジフタル酸二無水物（ODPDA）などが挙げられるが、著しくアルカリ水溶液によるウェットエッチング性を損なうことから添加量としてはテトラカルボン酸二無水物全体の30モル%以下が好ましく、更に好

ましくは10モル%以下である。

また、テトラカルボン酸二無水物と反応させるジアミノ化合物としては、パラフェニレンジアミン (p-DAP)、メタフェニレンジアミン (m-DAP)、2, 4-ジアミノトルエン (DAT)、1, 3-ビス-(3-アミノフェノキシ) ベンゼン (APB)、4, 4'-ジアミノ-2'-メトキシベンズアニリド (MABA)、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (DAPE34) 及び下記一般式 (2) に示されるビス (アミノフェノキシ) 系ジアミン (BAP) から選ばれる1種類以上のジアミノ化合物であることが好ましい。



(式中、Z～Z₄は独立に水素原子、炭素数が1～3のアルキル基を示し、Yは置換基を有し得る炭素数が1～5の直鎖状又は分岐状の2価の脂肪族炭化水素基を示す)

これらをジアミノ化合物の全体の50モル%以上、好ましくは80モル%以上含むことがよい。

なお、式(2)に示されるBAPの中のZ～Z₄は独立に水素原子、炭素数が1～3のアルキル基を表し、同一でも異なるものであってもよい。また、Yは炭素数が1～5の直鎖状又は分岐状のアルキレン基 (アルキリデン基を含む) を表す。更に、Y及びZ～Z₄は、ハロゲン基や芳香族炭化水素基などの置換基を有してもよい。

しかし、上記7種類のジアミノ化合物の中で、p-DAP、m-DAP、MABA及びDATの4種類から1種類以上選定する場合は、これらジアミノ化合物の添加量が多くなるとT_gが高くなり、熱圧着できなかつたり圧着温度が高

くなり過ぎるため、添加量としてはジアミノ化合物全体の80モル%以下であり、好ましくは10～60モル%である。更に、これら4種類から選択される1種以上のジアミノ化合物とPMDAとを使用する場合には、上記4種類のジアミノ化合物の使用割合は60モル%以下であることがよく、好ましくは20～50モル%である。APB、DAPE34及びBAPの中から1種類以上使用する場合は、上記のような制限はない。

また、上記7種類以外の他のジアミノ化合物も使用可能であるが、上記のとおり他のジアミノ化合物は、ジアミノ化合物全体の50モル%以下とすることがよい。他のジアミノ化合物としては、例えば4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル (DADMB)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (DAPE44)、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン (BAPP)、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル (BABP)、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィドなどが挙げられる。好ましくは、BAPP、BABPなどが挙げられる。しかし、これらは少量の添加で著しくアルカリ水溶液によるエッチング性を損なうため添加量に制限を受ける。

ポリイミド系樹脂層(B)を構成するポリイミド系樹脂は、公知の方法で製造することができる。例えば、ほぼ等モルのテトラカルボン酸類とジアミノ化合物を原料として、溶液中でポリイミド系樹脂の前駆体であるポリアミック酸の合成とイミド化反応の2段階で製造される。このテトラカルボン酸類としては、テトラカルボン酸及びその酸無水物、エステル化物、ハロゲン化物などが挙げられるが、テトラカルボン酸二無水物がポリアミック酸の合成の容易さから好ましい。また、テトラカルボン酸二無水物とジアミノ化合物は、上記で好ましいとしたテトラカルボン

酸二無水物とジアミノ化合物が、全体を100モル%としたときの50モル%以上であり、好ましくは70モル%ある。更に、残余の構成単位もテトラカルボン酸二無水物とジアミノ化合物から生ずる構成単位であることがよい。

なお、本発明でいうポリイミド系樹脂とは、ポリイミド系樹脂層(A)及び(B)を構成するポリイミド系樹脂を含めて、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリシロキサンイミド、ポリベンズイミダゾールイミドなどの構造中にイミド基を有するポリマーからなる樹脂をいう。

本発明に使用されるCTEが $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層(A)を構成するポリイミド系樹脂は、公知の低熱膨張性ポリイミド系樹脂を使用することができる。かかるポリイミド系樹脂は、テトラカルボン酸類、好ましくは酸二無水物とジアミノ化合物を反応させて得られるポリイミド系樹脂がよい。

このポリイミド系樹脂の合成に使用されるテトラカルボン酸二無水物に制限はないが、好適なものとしてはPMDAが挙げられる。好ましくはPMDAがテトラカルボン酸二無水物の60モル%以上、更に好ましくは80モル%以上であれば、アルカリ水溶液によるエッチング性と低熱膨張性を得ることができる。この他に、テトラカルボン酸二無水物として、BTDA、DSDA、TMEDA、BPDA、ODPDAなどが挙げられる。BPDA、ODPDAなどは低吸湿化などに対し有効である反面、著しくアルカリ水溶液によるエッチング性を損なうことから添加量としてはテトラカルボン酸二無水物全体の40モル%以下、好ましくは20モル%以下であることがよい。更に、BTDA、DSDA、TMEDAなどは低熱膨張係性の観点から、添加量としてはテトラカル

ボン酸二無水物全体の50モル%以下が好ましく、更に30モル%以下であることが好ましい。

また、ジアミノ化合物の好適なものとしては、p-DAP、m-DAP、DAT、APB、DAPE34、MABAなどが挙げられ、特に、低熱膨張性を発現させるものとして、p-DAP、MABAなどが有効である。また、DADMB、DAPE44などのジアミノ化合物もアルカリ水溶液によるエッチング性をさほど落とすことなく低熱膨張性を発現させることから有効であり、更にこれらジアミノ化合物は低吸湿化などの効果が期待できる。この他に、例えばBAPP、BABP、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィドなどのジアミノ化合物を組み合わせてもよいが、特にBAPP、BABPなどは少量の添加で著しくアルカリ水溶液によるエッチング性を損なうため添加量に制限を受ける。

上記ポリイミド樹脂の合成は、一般的には、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルスルフォキシド、硫酸ジメチル、スルフォラン、ブチロラクトン、クレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール、シクロヘキサン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライム、トリグライムなどの溶媒中で、テトラカルボン酸二無水物とジアミノ化合物をほぼ等モルの割合で混合し、反応温度0~200℃の範囲で、好ましくは0~100℃の範囲で反応させることにより、ポリイミド系樹脂の前駆体溶液が得られる。更に、これを200℃以上の高温で熱処理して、イミド化することによりポリイミド系樹脂が得られる。

本発明の積層体における絶縁樹脂層の形成方法には制限はないが、金属箔又はCTEが $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルム

などの基材上に、ポリイミド系前駆体樹脂溶液を塗布、乾燥、熱処理してイミド化するか、前駆体溶液をイミド化させポリイミド系樹脂溶液としたのち、塗布、乾燥、熱処理することが有利である。また、イミド化反応としては、ポリイミド系前駆体樹脂溶液の場合は、塗布し、塗膜を形成せしめ、乾燥し、これを更に200℃以上、好ましくは300℃以上の加熱処理をして、イミド化反応を行う。

絶縁樹脂層において樹脂層を多層に設ける場合は、以下(1)～(5)に挙げる方法が例示される。

- (1) 樹脂溶液を金属箔上に塗工して乾燥する操作を繰り返す方法
- (2) 多層ダイにより2種類以上のポリイミド系樹脂溶液又はポリイミド系前駆体樹脂溶液を同時に金属箔上に塗布し、乾燥する方法
- (3) 金属箔上に複数層形成させた後、更にポリイミド系樹脂層を向かい合わせにして熱圧着する方法
- (4) ポリイミド系樹脂フィルム両面にポリイミド樹脂層(B)を形成させ、更に作成したポリイミド系樹脂積層フィルムを一層以上金属箔の間に挟んで熱圧着する方法
- (5) 金属箔上にポリイミド樹脂層(B)を形成し、ポリイミド系樹脂積層フィルと熱圧着させる方法

上記(1)～(5)の方法のうち本発明の積層体を製造するには、(1)の金属箔上に複数層のポリイミド系樹脂を形成するための樹脂溶液を塗布、乾燥し、これを繰り返し複数層の形成後、熱処理によりポリイミド多層構造を有する積層体とすることがよい。この場合、金属箔と接する樹脂層はポリイミド樹脂層(B)であることが必要である。

硬化方法としては、任意の方法が活用可能であるが、予備乾燥した未

硬化のポリイミド前駆体溶液を含む積層体を所定の温度に設定可能な熱風乾燥炉の中で、一定時間静置させるか、あるいは乾燥炉エリア範囲内を連続移動させ所定の乾燥硬化時間を確保させることで高温での熱処理(200℃以上)を行う方法が一般的である。

なお、乾燥硬化工程において、ポリイミド系樹脂溶液やポリイミド系前駆体樹脂溶液は金属箔上に均一に塗布され、次いで熱処理によって溶媒が除去され、ポリイミド系前駆体樹脂溶液を用いた場合には、更にイミド閉環される。この際、急激に高温で熱処理すると樹脂表面にスキン層が生成して溶媒が蒸発しづらくなったり、発泡したりするおそれがあるので、低温から徐々に高温まで上昇させながら熱処理していくのが好ましい。

通常は、金属箔やポリイミド樹脂フィルムなどの基材上にポリアミック酸樹脂溶液を塗布し、溶媒の乾燥を行った後、更に高温で熱処理を施すことによりイミド化反応を進行させることが多いが、イミド化後のポリイミド系樹脂が溶媒への溶解性が良好であるならば、ポリアミック酸樹脂を溶液中で加熱することでイミド化反応を進行させて得られるポリイミド系樹脂溶液を塗布して行うことも可能である。また、その際ピリジンやキノリンなどのアミン類や無水酢酸などを添加してイミド化反応を促進させることもできる。更に、必要に応じてポリイミド樹脂中にフィラー類やシランカップリング剤などの添加剤を加えることもできる。

絶縁樹脂層を構成する全ポリイミド系樹脂層の好ましい厚みは3～100 μm であり、更に好ましくは4～75 μm 、最も好ましくは5～75 μm である。ここで、金属箔又は $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂のフィルムなどに形成するポリイミド樹脂層(B)の厚みは、低熱膨張性の点

から構成としては $0.5 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、更に好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内である。そして、全ポリイミド系樹脂層中に占めるポリイミド系樹脂層(A)/ポリイミド樹脂層(B)の厚さの比は、 $2 \sim 100$ 、好ましくは $5 \sim 50$ の範囲がよい。

また、ポリイミド系樹脂層(A)をポリイミド樹脂層(B)を介して金属箔上に形成する場合は、ポリイミド系樹脂層(A)の厚みは、ポリイミド系前駆体樹脂溶液又はポリイミド系樹脂溶液を形成せしめる際の乾燥効率の点から $3 \sim 75 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $3 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。

しかしながら、金属箔上にポリイミド樹脂層(B)を形成後、低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルムなどと熱圧着によって、積層体を形成する場合は低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルムの厚みには制限はない。また、低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルム上にポリイミド樹脂層(B)を形成する場合も、ポリイミド樹脂層(B)の厚みは $0.5 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、更に好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内であり、低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルムの厚みには制限はない。

本発明の積層体において反り等を制御するためには、金属箔と絶縁樹脂層の熱膨張性の差が小さいことが望ましく、絶縁樹脂層全体としてのCTEが $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。また、積層体の二次加工におけるエッチング形状加工後のうねりや反りの発生を防ぐためには、絶縁樹脂層自体の反りが少なく平坦であることが求められる。このポリイミド系樹脂層からなる絶縁樹脂層の平坦性を得る好適な方法として、金属箔に接するポリイミド系樹脂層(B)は比較的熱膨張性が高いことから、これをポリイミド系樹脂層(A)の両面に配置した構成が好ましく、更に積層する各層の厚み構成によって反りのバランスを制御する方法が簡易的

で好ましく、ポリイミド系樹脂層が三層以上からなることが好ましい。ポリイミド系樹脂層(A)は、絶縁層の平坦性を高めるために重要であり、金属箔に接するポリイミド樹脂層(B)は接着性を高めるために重要であることから、両者の存在は必須であるが、ポリイミド樹脂層(B)が必要以上に厚いと平坦性が劣る他、エッチング速度も低下することから、ポリイミド系樹脂層(A)の厚みを相対的に厚くすることがよい。

本発明の積層体の絶縁樹脂層のアルカリ水溶液によるエッチング性は、80℃、50%水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度が $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ 以上である必要がある。エッチング速度が大きいほど良好なエッチング形状が得られるので好ましい。

そして、ポリイミド系樹脂層(A)のエッチング速度は、 $2\mu\text{m}/\text{min}$ 以上、好ましくは $6\mu\text{m}/\text{min}$ 以上が、更に好ましくは $10\sim 50\mu\text{m}/\text{min}$ であることがよい。ポリイミド系樹脂層(B)のエッチング速度は、0.3以上、好ましくは0.5以上、より好ましくは $0.6\sim 3\mu\text{m}/\text{min}$ であることが有利である。

また、ポリイミド系樹脂層が多層構造からなる場合、良好なエッチング形状を得るには、各層のエッチング速度の比率を変化させることが好ましく、好適には金属箔と接するポリイミド系樹脂層(B)のエッチング速度より、中間に位置するポリイミド系樹脂層(A)のエッチング速度が1.0～30倍の範囲、更に好ましくは2.0～20倍の範囲で速い方が好ましい。また、ポリイミド系樹脂層(B)及びポリイミド系樹脂層(A)はそれぞれ単一又は複数種のエッチング速度が異なる樹脂系を選択してもよく、エッチング形状に応じ、積層する位置に対応した最適なエッチング速度をもつポリイミド系樹脂を選定することが好ましい。

また、エッチングする絶縁樹脂層のエッチング速度の平均値が、上記

測定法により $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ 以上である必要があるが、上記測定法とは異なる条件でエッチングし得ることは当然であり、その際のエッチング速度はアルカリ水溶液の種類、濃度等により、 $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ 以上となったり以下となったりすることも当然である。例えば、片面方向側からのアルカリ水溶液によるウェットエッチングでは、エッチング面から最も深く金属に接する部分のエッチング速度は $0.1\mu\text{m}/\text{min}$ 以上でも良好なエッチング形状が得られることもあり、使用する用途によっては上記 $0.5\mu\text{m}$ 以上の範囲を外れることもできる。しかし、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の速度でエッチングすることが有利であり、アルカリ水溶液を変えてエッチングする場合は、温度等の条件を変えることにより制御することができる。

本発明の積層体を加工するためにエッチングする場合、エッチング液としてはアルカリ水溶液、好ましくはアルカリ金属の水溶液又はこれを含む混合液が好ましい。アルカリとしては、水酸化カリウムが最も効率的にエッチングが進み好ましいが、この他に水酸化ナトリウム、水酸化リチウムを用いることもでき、アルカリ土類金属の水酸化物も使用可能であるが、エッチング性の点からカリウム、ナトリウム又はその混合物が好ましい。

更に、アルカリ金属の水溶液には、ポリイミドと親和性を高めるために、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミンなどの第一級アミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミンなどの第二級アミンからなるオキシアルキルアミン系、ヒドラジン 1 水和物、エチレンジアミン、ジメチルアミン、ジメチルホルムアミド、クレゾール、エチレングリコールなどアルコール系や有機系の溶剤を含有させることも有利である。また、ポリイミド樹脂との親和性の高い溶剤であれば、

上記有機系の溶剤に限らない。

また、アルカリ水溶液の濃度は、アルカリ金属水酸化物の場合、水とアルカリ金属水酸化物の合計に対してアルカリ金属水酸化物5～80 wt%が好ましく、5 wt%以下ではエッチング速度が遅くなり目的とする形状が得られ難く、80 wt%以上では冷却時などに固形分の発生や粘度が高くなるなど製造上好ましくない。更に、良好なエッチング形状を得る好適なアルカリ水溶液の濃度としては30～70wt%が好ましい。また、エッチングの温度範囲としては温度が高いほどエッチング速度が速く、好ましくは50℃以上、より好ましくは60～90℃である。ただし、ポリイミド樹脂との親和性を高める添加剤を使用したり、アルカリ濃度などによってエッチング性を変化させることができるため、これに限定されない。なお、上記のような有機系の溶剤を添加する場合は、水とアルカリ金属水酸化物の合計に対して、約0.5～2.0倍量が望ましい。

本発明の積層体においては、片面金属箔積層体、両面金属箔積層体等があるが、絶縁樹脂層の両面に金属箔を有する両面積層体の構造とすることも有利である。両面金属箔積層体の有利な製造方法としては、金属箔上にポリイミド系樹脂層(B)、ポリイミド系樹脂層(A)及びポリイミド系樹脂層(B)を有する積層体の表面層側ポリイミド系樹脂層(B)上に、更に金属箔を配置して加熱圧着して両面金属箔積層体を形成させる方法がある。別の好ましい方法としては、金属箔上にポリイミド系樹脂層(B)、ポリイミド系樹脂層(A)及びポリイミド系樹脂層(B)を有する積層体を、表面層側ポリイミド系樹脂層(B)面を向かい合わせに配置して加熱圧着して両面金属箔積層体を形成させる方法がある。更に、別の好ましい方法としては、金属箔上にポリイミド系樹脂層(B)及びポリイミド系樹脂層

(A)を有する積層体を、ポリイミド系樹脂層(A)面が向かい合わせとなるように両者を配置して加熱圧着して両面金属箔積層体を形成させる方法がある。

例えば、まず金属箔上にポリイミド系樹脂溶液やポリイミド系前駆体樹脂溶液を塗工し乾燥硬化させた後、更にその上に金属箔を加熱圧着させることによって製造することができる。また、金属箔上に T_g が 300°C 以下のポリイミド樹脂溶液やポリイミド系前駆体樹脂溶液を塗工し乾燥硬化させた後、低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルムの両面に加熱圧着させることによって製造することができる。更に、低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルムの両面に T_g が 300°C 以下のポリイミド樹脂溶液やポリイミド系前駆体樹脂溶液を塗工し乾燥硬化させて得られたポリイミド系樹脂積層フィルムを得た後、金属箔と熱圧着させることによって製造することができる。更に、両面に金属箔を有する積層体を得る他の方法として、予め前記した方法により、金属箔／ポリイミド樹脂層(B)／ポリイミド系樹脂層(A)／ポリイミド樹脂層(B)、あるいは金属箔／ポリイミド樹脂層(B)／ポリイミド系樹脂層(A)を有する積層体を2つ準備し、樹脂層側を向かい合わせプレスさせる方法も挙げられる。この際、樹脂層間の接着強度の観点から、金属箔／ポリイミド樹脂層(B)／ポリイミド系樹脂層(A)／ポリイミド樹脂層(B)を有する積層体を2つ使用することが好ましく、また、片方が前者で他方が後者の組合せも接着性の点から好ましい。

この際の加熱プレスの方法としては、通常のハイドロプレス、真空タイプのハイドロプレス、オートクレーブ加圧式真空プレス、連続式熱ラミネータなどを使用することができる。このうち真空ハイドロプレスは、

十分なプレス圧力が得られ、残存揮発分の除去も容易であり、また金属箔などの酸化を防止することから好ましい熱プレス法である。この加熱圧着時の熱プレス温度については、特に限定されるものではないが、使用されるポリイミド系樹脂のガラス転移点以上であることが望ましく、更に T_g より5～150℃高い温度が好ましい。また、加熱プレス圧力については、使用するプレス機器の種類にもよるが1～50MPaが適当である。

ハイドロプレスで熱プレスを行う場合、上述のようにして得られた片面金属箔ポリイミド系樹脂積層体と金属箔を各シート状に加工したものを用意し、両者を何層にも重ね合わせ、同時に熱プレスで加熱加圧下に圧着して積層することによって、一回の熱プレスで多層積層体を得ることも可能である。

本発明の積層体の加工方法は、その金属箔を所定のパターンにエッチング加工した後、エッチング加工されてはならない絶縁樹脂層部分を含む表面に所定のパターンのレジスト層をその加工面に形成し、次に絶縁樹脂層を約50℃以上の温度で、アルカリ水溶液又はそれを含む混合溶液により所定のパターン形状にエッチングして、加工する方法が好ましく挙げられる。

発明を実施するための最良の形態

実施例における各種特性の評価は以下の方法による。また、試料のポリイミドにはイミド化が十分に終了したものをを用いた。

[ガラス転移温度 (T_g) の測定]

粘弾性アナライザー (レオメトリックサイエンスエフイー株式会社製

R S A - II) を使って、10mm幅のサンプルを用いて、1Hzの振動を与えながら、室温から400℃まで10℃/分の速度で昇温した際の、損失正接 ($\tan \delta$) の極大から求めた。

[線熱膨張係数 (CTE) の測定]

サーモメカニカルアナライザー (セイコーインスツルメンツ社製) を使い、250℃まで昇温し、更にその温度で10分保持した後、5℃/分の速度で冷却し、240℃から100℃までの平均CTEを求めた。

[エッチング速度の測定]

ステンレス (SUS) 箔上にポリイミド系樹脂層を形成させた後に厚みを測定し、次いでSUS箔を残したままの状態で80℃の50%水酸化カリウム水溶液に浸漬してポリイミド樹脂が全てなくなる時間を測定し、初期の厚みをエッチングに要した時間で割った値をエッチング速度とした。なお、エッチング時間が長いポリイミド系樹脂に関しては、膜厚が減った量をエッチングに要した時間で割った値をエッチング速度とした。

[エッチング加工性の評価]

ポリイミド系樹脂のアルカリ水溶液によるエッチング加工性の評価では、ポリイミド樹脂との親和性を高めるため、50%水酸カリウム水溶液にエチレンジアミンとエチレングリコールをそれぞれ20wt%添加したアルカリ水溶液をポリ容器に入れ、80℃の湯浴にて加熱し、積層体をポリイミド樹脂が完全に除去されるまで浸漬して評価を行った。

[接着力の測定]

金属箔とポリイミド系樹脂層との間の接着力は、銅箔上にポリイミド系樹脂層を形成した後、更に銅箔を熱圧着して両面金属箔を形成した積層体を打ち抜きプレス機によって幅10mm×160mmの形状に打ち抜き測定用

サンプルを作成した。このサンプルを固定板に銅箔（塗布面）側及び銅箔（圧着面）側をそれぞれ貼り付け、引張試験機（東洋精機株式会社製、ストログラフ-M1）を用いて、各金属箔を180° 方向に引き剥がし強さを測定した。

実施例等に用いた略号を下記に示す。

PMDA：ピロメリット酸二無水物

BTDA：3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

DSDA：3, 4, 3', 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物

BPDA：3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

TMEG：エチレングリコールビス（無水トリメリテート）

MABA：4, 4'-ジアミノ-2'-メトキシベンズアニリド

DAPE34：3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

DAPE44：4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

APB：1, 3-ビス-（3-アミノフェノキシ）ベンゼン

TPE-R：1, 3-ビス-（4-アミノフェノキシ）ベンゼン

TPE-Q：1, 4-ビス-（4-アミノフェノキシ）ベンゼン

DANPG：1, 3-ビス（4-アミノフェノキシ）-2, 2-ジメチルプロパン

p-DAP：p-フェニレンジアミン

m-DAP：m-フェニレンジアミン

DADMB：4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル

BAPP：2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

合成例 1

ポリイミド系樹脂層(A)用のポリイミドの合成

表 1 に示したジアミノ化合物を秤量し、500mlのセパラブルフラスコの

中で攪拌しながらDMAc340gに溶解させた。次いで、その溶液を氷浴で冷却し、窒素気流下で表1に示した所定量のテトラカルボン酸二無水物を加えた。その後、溶液を室温にもどし、3hr攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリイミド前駆体A～Dの溶液を得た。

このポリイミド前駆体溶液A～Dをそれぞれステンレス箔(新日本製鐵株式会社製、SUS304、テンションアニール処理品)上にアプリケーションタを用いて硬化後の厚みが13 μ mになるように塗布し、110℃で5分間乾燥した後、更に130℃、160℃、200℃、250℃、300℃、360℃で各3分間段階的な熱処理を行い、ステンレス箔上にポリイミド層を形成した。次いで、ステンレス箔を残した状態で、80℃の50%水酸化カリウム水溶液に浸漬してエッチング試験を行い、エッチング速度を求めた。また、ステンレス箔上にポリイミド層を形成させた後、塩化第二鉄水溶液を用いてステンレス箔をエッチング除去してポリイミドフィルムを分離しCTEを求めた。

表 1

	A	B	C	D
配合量 (g)				
MABA	20.6	—	18.8	20.4
p-DAP	—	10.8	—	—
DAPE44	10.7	13.4	4.9	—
BAPP	—	—	10.0	—
DADMB	—	—	—	11.2
PMDA	28.8	35.8	26.2	28.4
エッチング速度 (μ m/min)	13.7	34.0	0.2	8.1
CTE (ppm/℃)	17.7	16.7	22.5	15.5

合成例 2

ポリイミド系樹脂層 (B) 用のポリイミドの合成

下記表 2 及び表 3 に示した所定の配合量のジアミノ化合物を秤量し、500ml のセパラブルフラスコの中で攪拌しながら DMAc 340g に溶解させた。次いで、窒素気流下で同表に示した所定量のテトラカルボン酸二無水物を加えた。その後、3hr 攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリイミド前駆体 H～S の溶液を得た。

このポリイミド前駆体溶液 H～S をそれぞれ前記ステンレス箔に塗布し、120℃ で 5 分間乾燥した後、110℃ で 5 分間乾燥し、更に前記と同様に熱処理を行いステンレス箔上にポリイミド層を形成した。ポリイミド層のエッチング速度及び Tg の測定結果を表 2 及び 3 に示す。なお、M は Tg が 300℃ を超えるので、比較用である。

表 2

	H	I	J	K	L	M	N	O
配合量 (g)								
APB	30.5						23.8	
DANPG		30.2						22.1
DAPE34			24.8					6.6
TPE-R				30.5				
BAPP					35.5			
p-DAP						16.6	3.7	
PMDA	9.2	9.3	10.9	9.2	7.6	13.5	10.2	9.7
BTDA	20.3	20.6	24.2	20.3	16.9	29.9	22.5	21.5
プレス温度 (℃)	310	310	360	360	340	—	320	320
エッチング速度 (μm/min)	0.7	0.7	0.8	0.3	<0.1	8.1	1.1	2.1
Tg (℃)	214	212	286	278	280	>400	223	235

表 3

	P	Q	R	S
配合量 (g)				
APB	21.8	21.4	22.6	24.4
p-DAP	3.5	3.4	3.6	3.9
BTDA	34.7			
PMDA		9.2	9.7	10.5
TMEG		26.0		
DSDA			24.1	
BPDA				21.2
プレス温度 (°C)	310	300	320	320
エッチング速度 ($\mu\text{m}/\text{min}$)	0.1	1.2	1.6	0.1
Tg (°C)	205	203	216	228

実施例 1

合成例2で得られたポリイミド前駆体の溶液H、I、J、N、O、Q及びRを使用し、バーコーターを用いて圧延銅箔(オーリンソマーズ社製、C7025、厚み $18\mu\text{m}$)上に、硬化後の厚みが $1\mu\text{m}$ になるように塗布し、 110°C で3分乾燥して第1層を設けた後、その上に合成例1で得られたポリイミド前駆体Aの溶液を硬化後の厚さが $14\mu\text{m}$ になるように塗布し、 110°C で10分乾燥して第2層を設けた7種類の予備積層体を得た。更に、7種類の予備積層体の第2層の上に第1層に使用したと同じポリイミド前駆体溶液をそれぞれ硬化後の厚みが $1\mu\text{m}$ になるように塗布し、 110°C で3分乾燥して第3層を設けた後、更に 130°C 、 160°C 、 200°C 、 250°C 、 300°C 、 360°C で各3分段階的な熱処理を行いイミド化を完了させ、ポリイミド樹脂層の厚み $16\mu\text{m}$ の7種類の片面金属箔積層体を得た。

次に、圧延銅箔(C7025、TM-03厚み $18\mu\text{m}$)を第3層のポリイミド樹脂層

に重ね合わせ、真空プレス機を用いて、面圧15MPaで表2及び表3に示した温度で、プレス時間20分の条件で加熱圧着して7種類の両面金属箔積層体を得た。

得られた積層体の銅箔を塩化第二鉄溶液を用いて所定パターン形状に加工した後、ポリイミド樹脂からなる絶縁樹脂層上に残された金属箔をレジストなどの保護膜の代わりとして使用し、80℃の50%水酸化カリウム混合水溶液に表4に示した時間で浸漬し、ポリイミド樹脂のエッチング加工を行った。この後、更にポリイミド上に残っている金属箔を塩化第二鉄でエッチング除去を行うことによってポリイミド層を露出させ、その形状を観察したところ、何れの場合においても良好なポリイミド樹脂のエッチング形状が得られていることが確認された。また、銅箔-ポリイミド間の接着力及び金属箔をエッチング除去して得られたポリイミドフィルム（絶縁樹脂層）のCTEを表4に示す。

表4

第1層及び第3層のポリイミド前駆体	H	I	J	N	O	Q	R
エッチング時間 sec	215	195	180	175	160	180	155
銅箔-ポリイミド間接着力（塗布面） kN/m	2.2	1.8	2.0	2.0	2.1	1.9	2.5
銅箔-ポリイミド間接着力（圧着面） kN/m	2.1	1.6	2.0	2.1	2.3	1.7	2.4
CTE ppm/℃	24.2	25.1	23.8	23.3	24.5	20.3	24.9

実施例2

ポリイミド前駆体のRと、ポリイミド前駆体の中でBとDの溶液を用いた以外は、実施例1と同様の方法にして積層体を製造した。この積層体の

エッチング加工性評価は良好であった。また、銅箔とポリイミド樹脂間の接着力及び金属箔をエッチング除去して得られたポリイミドフィルムのCTEを表5に示す。

なお、実施例1～2のいずれも、金属箔を所定の形状にエッチング加工した積層体には殆ど反りは認められず、更に積層体及び金属箔の形状加工後における積層体の反りが殆どなく、積層体を300℃のオーブン中で1hrの耐熱試験を行ったところ、膨れ、剥がれなどの異常は認められなかった。

表 5

第1層及び第3層のポリイミド前駆体	R	R
第2層のポリイミド前駆体	B	D
銅箔-ポリイミド間接着力 (塗布面) kN/m	2.1	2.5
銅箔-ポリイミド間接着力 (圧着面) kN/m	2.3	2.7
CTE ppm/℃	22.9	22.1

実施例 3

合成例2で得られたポリイミド前駆体のRをバーコーターを用いて実施例1で用いた銅箔上に硬化後の厚みが1 μ mになるように塗布し、110℃で3分乾燥した後、更に130℃、160℃、200℃、250℃、300℃、360℃で各3分段階的な熱処理を行いイミド化を完了させ、銅箔上にポリイミド樹脂層(B)の厚み1 μ mの樹脂層が形成された予備積層体2枚を作成した。

この予備積層体の間に、ポリイミド樹脂フィルム(アピカル-NPI、厚さ：13 μ m、CTE：17ppm/℃)を、予備積層体のポリイミド樹脂が接するよ

うに挿入して重ね合わせ、真空プレス機を用いて、面圧15MPaで温度320℃で、プレス時間20分の条件で加熱圧着して両面銅箔層を有する積層体を得た。

実施例 4

合成例2で得られたポリイミド前駆体のRを硬化後の厚みが1 μ mになるようにポリイミド樹脂フィルム(アピカル-NPI、13 μ m)上に塗布し、110℃で3分乾燥した後、更にポリイミド樹脂フィルムの反対側の面に硬化後の厚みが1 μ mになるようにポリイミド前駆体のRを塗布し110℃で3分乾燥して、ポリイミド樹脂フィルムの両面にポリイミド前駆体のRを積層した樹脂フィルムを得た。これを130℃、160℃、200℃、250℃、300℃、360℃で各3分段階的な熱処理を行いイミド化を完了させ、ポリイミド樹脂層の厚み15 μ mのポリイミド系樹脂積層フィルムを得た。ここで得られたポリイミド系樹脂積層フィルムを圧延銅箔(C7025、TM-03厚み18 μ m)の間に挟み、真空プレス機を用いて、面圧15MPa、温度320℃で、プレス時間20分の条件で加熱圧着して積層体を得た。

実施例 5

合成例2で得られたポリイミド前駆体のRと合成例1で得られたポリイミド前駆体Aを選定し、実施例1と同様の方法で銅箔上にポリイミド樹脂が(R/A/Rの順で)形成された積層体を得た。更に、この積層体をポリイミド樹脂が向かい合わせしてポリイミド樹脂同士が接するように重ね合わせ、真空プレス機を用いて、面圧15MPa、温度320℃、プレス時間20分の条件で加熱圧着して積層体を得た。

実施例 6

合成例2で得られたポリイミド前駆体のRと合成例1で得られたポリイ

ミド前駆体Aを選定し、更に圧延銅箔の代わりに電解銅箔(三井金属株式会社製 3EC3)を用いた以外は実施例1と同様にして積層体を製造した。

実施例 7

合成例2で得られたポリイミド前駆体のRと合成例1で得られたポリイミド前駆体Aを選定し、ステンレス箔上にポリイミド前駆体Rの溶液を塗布したこと以外は実施例1と同様にして積層体を製造した。

実施例3～8で得た積層体の評価結果は次のとおりであった。

実施例3～8のいずれの例でも、80℃の50%水酸化カリウム水溶液によるポリイミド樹脂のエッチング加工では良好なエッチング形状が得られ、金属箔を任意の形状にエッチング加工した積層体には殆ど反りは認められず、更に積層体及び金属箔の形状加工後における積層体の反りが殆どなく、積層体を300℃のオーブン中で1hrの耐熱試験を行ったところ、膨れ、剥がれなどの異常は認められなかった。また、ステンレス側(St)及び銅箔側(Cu)の接着力、金属箔をエッチング除去して得られたポリイミドフィルムのCTEは、表6のとおりであった。

表 6

	接着力 kN/m		CTE 10 ⁻⁵ /℃
実施例3	(Cu) 1.4	(Cu) 1.3	2.4
4	(Cu) 2.4	(Cu) 2.5	2.4
5	(Cu) 2.7	(Cu) 2.7	2.4
6	(Cu) 2.0	(Cu) 1.9	2.4
7	(Cu) 2.4	(St) 1.9	2.4

実施例 8

合成例2で得られたポリイミド前駆体のRと合成例1で得られたポリイ

ミド前駆体Aを選定し、実施例1と同様にして積層体を製造した。この積層体の両側の銅箔層を塩化第二鉄を用いて所定の形状に加工し、更にラミネーター(大成ラミネーター株式会社製 STラミネーター 8B-5501D)を用いて、60℃のロール温度で乳酸現像型レジスト(新日鐵化学株式会社製SFP00GI-25AR)を積層体の全面にラミネートした。更に、100 μ mのラインとギャップを含む所定のネガのパターンを用いて、放電灯露光装置(ハイテック株式会社製、3000NEL)を用いて、積算光量で約100mJ/cm²の露光を行った後、保護ポリエステルフィルムを剥がし、横搬送型のシャワー装置を用いて0.1%乳酸水溶液、液温25℃、シャワー圧20MPaで8秒間の現像処理を行い、乳酸現像型レジストのパターニングを行った。引き続き、液温20℃の純水を用いて、水洗を行った後、更に110℃3分の乾燥を行った。次いで、80℃の50%水酸化カリウム混合水溶液が入った浴に3分間浸漬した後、液温40℃の温水を用いて洗浄を行った。加工した保護レジスト層から露出していたポリイミド樹脂層は完全にエッチングされていた。これを30%乳酸水溶液を用いて、横搬送型のシャワー装置により、液温30℃、シャワー圧20MPaで30秒間シャワーを行い、残っているレジスト層を除去した。得られた積層体のポリイミド層の断面形状は良好で且つ100 μ m幅のラインのラインが±5 μ m以内に精度よく加工されていた。

比較例 1

合成例2で得られたポリイミド前駆体のKと合成例1で得られたポリイミド前駆体Aを用いた以外は実施例1と同様にして積層体を製造した。

この積層体の金属箔を塩化第二鉄を用いて任意の形状に加工した後、更にポリイミド樹脂上に残された金属箔をレジストなどの保護膜の代わりとして使用し、エッチング速度の測定を行った。5分間浸漬することに

よってポリイミド樹脂層を完全に除去することが可能であったが、ここで得られたポリイミド樹脂層の断面をSEMで観察すると断面形状の凹凸が激しく、かつポリイミド樹脂層Aのオーバーエッチングによりポリイミド樹脂層Kのひさし状物の形成などが認められた。

比較例 2

合成例2で得られたポリイミド前駆体のLと合成例1で得られたポリイミド前駆体Aを用いた以外は実施例1と同様にして積層体を製造した。

この積層体について、比較例1と同様にしてエッチング速度の測定を行った。20分間浸漬しても膨潤したポリイミド樹脂の残渣がステンレス箔上に残り、加工不能であった。

比較例 3

合成例2で得られたポリイミド前駆体のMと合成例1で得られたポリイミド前駆体Aを用いた以外は実施例1と同様にして積層体を製造しようとしたが、圧着温度390℃でも銅箔の圧着が不能であった。

比較例 4

合成例2で得られたポリイミド前駆体のPと合成例1で得られたポリイミド前駆体Aを用いた以外は実施例1と同様にして積層体を製造した。この積層体について、比較例1と同様にしてエッチング速度の測定を行った。しかし、ポリイミド樹脂層Pの残渣を完全にエッチングするのに時間を要し、ポリイミド樹脂のウェットエッチングに要した時間が7分20秒であった。また、ポリイミド樹脂のエッチング端面の形状は荒れており、更にオーバーエッチングによりポリイミド樹脂層Pのひさし状物が認められた。

比較例 5

合成例2で得られたポリイミド前駆体のSと合成例1で得られたポリイ

ミド前駆体Aを用いた以外は実施例1と同様にして積層体を製造した。この積層体について、比較例1と同様にしてエッチング速度の測定を行った。30分以上浸漬してもSUS箔上にポリイミド樹脂層Tの残渣があり完全にエッチングすることができず加工不能であった。

比較例 6

合成例2で得られたポリイミド前駆体のRと合成例1で得られたポリイミド前駆体としてCを用いた以外は実施例1と同様にして積層体を製造した。

この積層体について、比較例1と同様にしてエッチング速度の測定を行った。30分間浸漬しても完全にエッチングすることができず、且つポリイミド樹脂の膨潤が顕著であったため、加工不能であった。

産業上の利用可能性

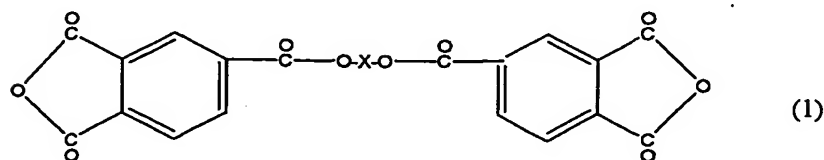
本発明の積層体は、ポリイミド絶縁樹脂層のアルカリ金属水酸化物の水溶液によるエッチング加工が工業的に可能とする。本発明の積層体は、CTEが低いポリイミド樹脂層を含むことから、寸法変化率が少なく、耐熱性も良好であり、金属箔との接着力も有する。この積層体は、はんだ耐熱性の向上、熱処理を施した際の寸法変化の抑制につながることから、特にフレキシブルプリント基板やHDDサスペンション用基板に好適に用いることができる。

請求の範囲

(1) 金属箔上に複数層のポリイミド系樹脂層からなる絶縁樹脂層を有する積層体において、絶縁樹脂層は少なくとも1層の線熱膨張係数が $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層(A)と、少なくとも1層のガラス転移温度が 300°C 以下のポリイミド系樹脂層(B)を有し、金属箔と接する層がポリイミド系樹脂層(B)であり、金属箔と接するポリイミド系樹脂層(B)と金属箔との接着力が 0.5 kN/m 以上であり、且つ絶縁樹脂層の 80°C 、50 wt% 水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度の平均値が $0.5\text{ }\mu\text{ m/min}$ 以上であることを特徴とする積層体。

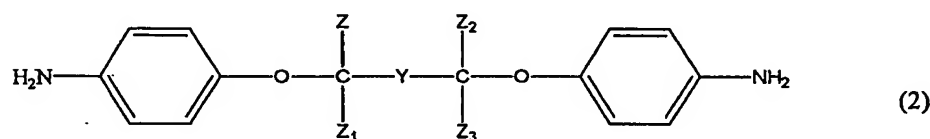
(2) 積層体の両面に金属箔を有し、金属箔の少なくとも1つが銅箔である請求項1記載の積層体。

(3) ポリイミド系樹脂層(B)が、ジアミノ化合物とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られるポリイミド系樹脂からなるものであり、使用するテトラカルボン酸二無水物の50モル%以上が、ピロメリット酸二無水物、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,4,3',4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物及び下記一般式(1)で示されるテトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物である請求項1記載の積層体。



(式中、Xは置換基を有し得る炭素数2～30の直鎖状又は分岐状の2価の脂肪族炭化水素基を表す)

(4) ポリイミド系樹脂層(B)が、ジアミノ化合物とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られるポリイミド系樹脂からなるものであり、使用するジアミノ化合物の50モル%以上が、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-2'-メトキシベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及び下記一般式(2)に示されるジアミンから選ばれる少なくとも1種のジアミノ化合物である請求項1記載の積層体。



(式中、 $Z \sim Z_3$ は独立に水素原子、炭素数が1~3のアルキル基を表し、 Y は置換基を有し得る炭素数が1~5の直鎖状又は分岐状の2価の脂肪族炭化水素基を表す)

(5) ポリイミド系樹脂層(B)又は金属箔の片面と接するポリイミド系樹脂層の80℃、50 wt%水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度の平均値が0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上である請求項1に記載の積層体。

(6) 金属箔上に、ポリイミド又は前駆体樹脂溶液を塗布・乾燥してガラス転移温度が300℃以下のポリイミド系樹脂層(B)となる層を形成し、その上にポリイミド又は前駆体樹脂溶液を塗布・乾燥して線膨張係数が $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の低熱膨張性のポリイミド系樹脂層(A)となる層を形成し、更に必要によりその上にポリイミド又は前駆体樹脂溶液を塗布・乾燥してポリイミド系樹脂層(B)となる層を形成し、その後200℃以上の高温で熱処理を行うことを特徴とする請求項1に記載の積層体の製造方法。

(7) 請求項6記載の積層体の製造方法で得られた積層体の表面層側

ポリイミド系樹脂層 (B) 上に、更に金属箔を配置して加熱圧着して両面金属箔積層体を形成させることを特徴とする積層体の製造方法。

(8) 請求項 6 記載の積層体の製造方法で得られた表面層にポリイミド系樹脂層 (B) を有する 2 枚の積層体を、表面層側ポリイミド系樹脂層 (B) を向かい合わせに配置して加熱圧着して両面金属箔積層体を形成させることを特徴とする積層体の製造方法。

(9) 請求項 6 記載の積層体の製造方法で得られた表面層にポリイミド系樹脂層 (A) を有する 2 枚の積層体を、ポリイミド系樹脂層 (A) が向かい合わせとなるように配置して加熱圧着して両面金属箔積層体を形成させることを特徴とする積層体の製造方法。

(10) 線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルム of 両面に、ガラス転移温度が 300°C 以下のポリイミド系樹脂層を形成するための前駆体樹脂溶液又は樹脂溶液を塗布・乾燥し、複数層形成後、 200°C 以上の高温で熱処理を行い、得られたポリイミド系樹脂積層フィルムの少なくとも 1 枚を金属箔間に挟んで加熱圧着して積層体を形成させることを特徴とする請求項 1 に記載の積層体の製造方法。

(11) 請求項 6 記載の積層体の製造方法で得られた表面層にポリイミド系樹脂層 (B) を有する 2 枚の積層体の間に、該積層体のポリイミド系樹脂層 (B) に面してポリイミド系樹脂層 (A) となるフィルムを挟み、加熱圧着することを特徴とする積層体の製造方法。

(12) 請求項 1 に記載の積層体を用いて所定のパターンに金属箔をエッチング加工した後、所定のパターンのレジスト層を絶縁層表面に形成し、その後絶縁層を 50°C 以上の 5~80wt% のアルカリ金属水溶液により所定のパターン形状にエッチングすることを特徴とする積層体の加工方法。

(13) 線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルム両面に、ガラス転移温度が 300°C 以下のポリイミド系樹脂層を形成するための前駆体樹脂溶液又は樹脂溶液を塗布・乾燥し、複数層形成後、 200°C 以上の高温で熱処理を行い、 80°C 、50 wt% 水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度の平均値が $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上のポリイミド系樹脂積層フィルムを形成することを特徴とするポリイミド系樹脂積層フィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B15/08, H05K1/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B15/08, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-150687 A (Industrial Technology Research Institute), 11 June, 1996 (11.06.96), (Family: none)	1-13
X	JP 2000-177051 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 27 June, 2000 (27.06.00), (Family: none)	1-13
X	JP 11-157026 A (Ube Industries, Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), (Family: none)	1-13
X	JP 8-230101 A (Ube Industries, Ltd.), 10 September, 1996 (10.09.96), (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 May, 2002 (13.05.02)	Date of mailing of the international search report 28 May, 2002 (28.05.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01317

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-275928 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 30 September, 1994 (30.09.94), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁷ B32B15/08 H05K1/03			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁷ B32B15/08 H05K1/03			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 8-150687 A (インダストリアル・テクノロジー・リサーチ・インスティテュート) 1996. 06. 11 (ファミリーなし)	1-13	
X	JP 2000-177051 A (三井化学株式会社) 2000. 06. 27 (ファミリーなし)	1-13	
X	JP 11-157026 A (宇部興産株式会社) 1999. 06. 15 (ファミリーなし)	1-13	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* ．引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 13. 05. 02		国際調査報告の発送日 28.05.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小石 真弓 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 8-230101 A (宇部興産株式会社) 1996. 09. 10 (ファミリーなし)	1-13
A	J P 6-275928 A (日産化学工業株式会社) 1994. 09. 30 (ファミリーなし)	1-13